



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 44 13 434 A 1

⑥1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
A 61 K 7/06

②1 Aktenzeichen: P 44 13 434.7  
②2 Anmeldetag: 18. 4. 94  
④3 Offenlegungstag: 19. 10. 95

DE 44 13 434 A 1

⑦1 Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:  
Kahre, Jörg, Dr., 40789 Monheim, DE; Hensen,  
Hermann, Dr., 42781 Haan, DE; Wachter, Rolf, Dr.,  
40595 Düsseldorf, DE; Tesmann, Holger, Dr., 41363  
Jüchen, DE; Lepper, Herbert, Dr., 40721 Hilden, DE;  
Lüddemann, Uwe, 40591 Düsseldorf, DE

⑤4 Haar- und Körperpflegemittel

⑤7 Es werden neue Haar- und Körperpflegemittel mit einem  
Gehalt an  
a1) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden und/oder  
a2) Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden und  
b) Lecithinen  
vorgeschlagen.

DE 44 13 434 A 1

## Beschreibung

## Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft neue Haar- und Körperpflegemittel mit einem Gehalt an ausgesuchten Zuckertensiden und Lecithinen.

## Stand der Technik

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und vorzugsweise Alkyloligoglucoside stellen nichtionische Tenside auf Basis nachwachsender Rohstoffe dar, die wegen ihrer ausgezeichneten anwendungstechnischen Eigenschaften und ihrer besonderen ökotoxikologischen Verträglichkeit zunehmend für die Herstellung oberflächenaktiver Mittel an Bedeutung gewinnen. Ähnliches gilt für eine weitere Gruppe von Zuckertensiden, die Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide, insbesondere die Fettsäure-N-alkylglucamide.

Obschon kosmetische Mittel auf Basis von Alkyloligoglucosiden bzw. Fettsäure-N-alkylglucamiden als äußerst hautverträglich gelten können, ist mit ihrer Anwendung häufig der subjektive Eindruck eines stumpfen, klebrigen, trockenen oder entfettenden Haar- und Hautgefühls verbunden.

Die Aufgabe der Erfindung hat nun darin bestanden, Mittel zur Haar- und Körperpflege auf Basis der genannten Zuckertenside zur Verfügung zu stellen, die frei von den geschilderten Nachteilen sind.

## Beschreibung der Erfindung

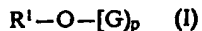
Gegenstand der Erfindung sind Haar- und Körperpflegemittel, enthaltend

- a1) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und/oder
- a2) Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide und
- b) Lecithine.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß schon der Zusatz geringer Mengen Lecithine zu den genannten Zuckertensiden in der Anwendung ein angenehmeres Hautgefühl und den Haaren einen brillanteren Glanz und einen weicheren Griff vermittelt.

## Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

Alkyl- und Alkenyloligoglykoside folgen der Formel (I),



in der  $R^1$  für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht, und stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften EP-A1 0 301 298 und WO 90/3977 verwiesen.

Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside.

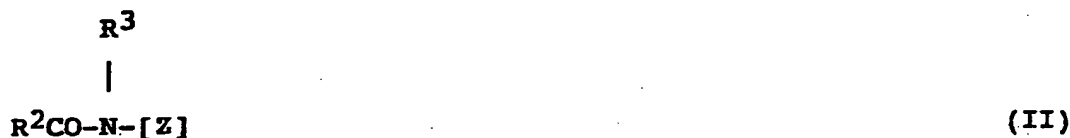
Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (I) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte  $p = 1$  bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt.

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest  $R^1$  kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese anfallen. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge  $C_8-C_{10}$  ( $DP = 1$  bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem  $C_8-C_{18}$ -Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-%  $C_{12}$ -Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer  $C_{9/11}$ -Oxoalkohole ( $DP = 1$  bis 3).

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest  $R^1$  kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem  $C_{12/14}$ -Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

## Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide

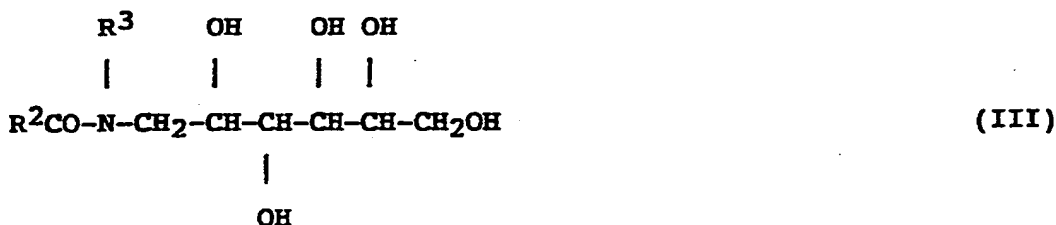
Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide folgen der Formel (II),



in der  $\text{R}^2\text{CO}$  für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^3$  für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und  $[\text{Z}]$  für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.

Bei den Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können. Hinsichtlich der Verfahren zu ihrer Herstellung sei auf die US-Patentschriften US 1 985 424, US 2 016 962 und US 2 703 798 sowie die Internationale Patentanmeldung WO 92/06984 verwiesen. Eine Übersicht zu diesem Thema von H. Kelkenberg findet sich in Tens. Surf. Det. 25, 8 (1988).

Vorzugsweise leiten sich die Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Die bevorzugten Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide stellen daher Fettsäure-N-alkylglucamide dar, wie sie durch die Formel (III) wiedergegeben werden:



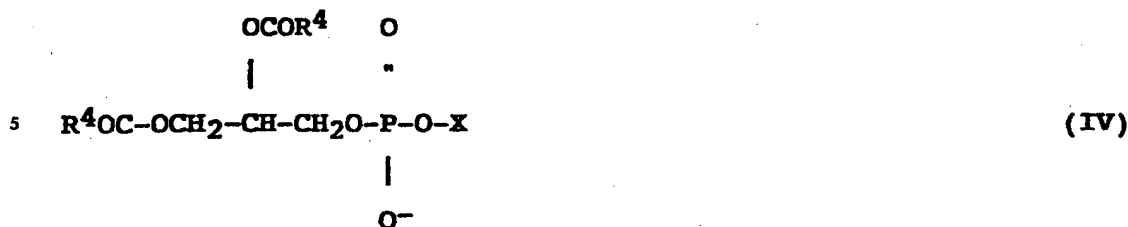
Vorzugsweise werden als Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide Glucamide der Formel (III) eingesetzt, in der  $\text{R}^3$  für Wasserstoff oder eine Aminogruppe steht und  $\text{R}^2\text{CO}$  für den Acylrest der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure bzw. derer technischer Mischungen steht. Besonders bevorzugt sind Fettsäure-N-alkylglucamide der Formel (III), die durch reduktive Aminierung von Glucose mit Methylamin und anschließende Acylierung mit Laurinsäure oder  $\text{C}_{12/14}$ -Kokosfettsäure bzw. einem entsprechenden Derivat erhalten werden. Weiterhin können sich die Polyhydroxyalkylamide auch von Maltose und Palatinose ableiten.

Auch die Verwendung der Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide ist Gegenstand einer Vielzahl von Veröffentlichungen. Aus der Europäischen Patentanmeldung EP-A1 0 285 768 (Hüls) ist beispielsweise ihr Einsatz als Verdickungsmittel bekannt. In der Französischen Offenlegungsschrift FR-A 1 580 491 (Henkel) werden wäßrige Detergengemische auf Basis von Sulfaten und/oder Sulfonaten, Niotensiden und gegebenenfalls Seifen beschrieben, die Fettsäure-N-alkylglucamide als Schaumregulatoren enthalten.

Gegenstand der Internationalen Patentanmeldungen WO 92/6153; 6156; 6157; 6158; 6159 und 6160 (Procter & Gamble) sind Mischungen von Fettsäure-N-alkylglucamiden mit anionischen Tensiden, Tensiden mit Sulfat- und/oder Sulfonatstruktur, Ethercarbonsäuren, Ethersulfaten, Methylstersulfonaten und nichtionischen Tensiden. Die Verwendung dieser Stoffe in den unterschiedlichsten Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln wird in den Internationalen Patentanmeldungen WO 92/6152; 6154; 6155; 6161; 6162; 6164; 6170; 6171 und 6172 (Procter & Gamble) beschrieben.

## Lecithine

Lecithine oder auch Phosphatidylcholine stellen Glycerophospholipide dar, die sich aus Glycerin, Fettsäuren, Phosphorsäure und vorzugsweise Cholin durch Veresterung bilden. Sie weisen eine allgemeine Struktur gemäß Formel (IV) auf,



in der  $\text{R}^4\text{CO}$  und  $\text{R}^5\text{CO}$  unabhängig voneinander für aliphatische Acylreste mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1 bis 4 Doppelbindungen und X für Wasserstoff, einen  $\text{R}^4\text{CO}$ -Rest oder vorzugsweise einen  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ -Rest stehen.

Die in der Natur vorkommenden Lecithine sowie die eng verwandten Kephaline, auf die sich die Erfindung ebenfalls erstreckt, stellen 1,2-Diacyl-sn-glycerin-3-phosphorsäuren dar und besitzen eine  $\alpha$ -Konfiguration. Bei  $\beta$ -Lecithinen ist hingegen der mit Cholin veresterte Phosphorsäurerest an die mittelständige Hydroxygruppe eines Glycerids gebunden. Im Sinne der Erfindung kommen technische Lecithine, vorzugsweise Sojalecithine der Formel (I) zum Einsatz, die weitgehend Homologengemische auf Basis von Fettsäuren mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen, genauer, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure darstellen. Eine Übersicht zu diesem Thema findet sich von M. Schneider in Fat Sci. Technol. 94, 524 (1992).

Die erfindungsgemäßen Mittel können die Komponenten a) und b) im Gewichtsverhältnis 90 : 10 bis 99 : 1, vorzugsweise 95 : 5 bis 92 : 8 enthalten.

#### Haar- und Körperpflegemittel

Die erfindungsgemäßen Mittel können in untergeordneten Mengen weitere, mit den anderen Inhaltsstoffen kompatible Tenside enthalten. Typische Beispiele sind Fettalkoholpolyglycolethersulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Ethercarbonsäuren, Alkylamidobetaine oder Eiweiß-fettsäurekondensate sowie in gewissem Umfang auch kationische Tenside beispielsweise quartäre Ammoniumverbindungen, Esterquats auch kationische Polymere. Typischerweise beträgt der Tensidanteil an den erfindungsgemäßen Mitteln 1 bis 30 Gew.-% — berechnet als Feststoff.

Als Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen  $\text{C}_6$ — $\text{C}_{20}$ -Fettsäuren mit linearen  $\text{C}_6$ — $\text{C}_{20}$ -Fettalkoholen, Ester von verzweigten  $\text{C}_6$ — $\text{C}_{13}$ -Carbonsäuren mit linearen  $\text{C}_{16}$ — $\text{C}_{18}$ -Fettalkoholen, Ester von linearen  $\text{C}_{10}$ — $\text{C}_{18}$ -Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit zweiwertigen Alkoholen und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis  $\text{C}_6$ — $\text{C}_{10}$ -Fettsäuren, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane und/oder Dialkylether in Betracht.

Als Hilfs- und Zusatzstoffe kommen ferner auch Emulgatoren wie etwa alkoxylierte Fettalkohole, Polyglycerinfettsäureester oder Sorbitanester in Betracht.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise polyethoxylierte Lanolinderivate, Lecithinderivate und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid. Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte, Eiweißhydrolysate und Vitaminkomplexe zu verstehen. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate und ähnliche Verbindungen. Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentadiol oder Sorbinsäure. Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuremonoglycolester in Betracht. Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, veröffentlicht im Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S. 81—106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% — bezogen auf die Mittel — betragen. Der Feststoffgehalt der Mittel, d. h. der Gehalt an Tensiden und weiteren Hilfs- und Inhaltsstoffen kann 5 bis 50 Gew.-% ausmachen.

#### Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Haar- und Körperpflegemittel vermitteln ein angenehmes Gefühl der Hautglätte und verleihen Haaren einen brillanten Glanz und einen weichen Griff. Typische Beispiele für Mittel, auf die sich das Wesen der Erfindung erstreckt, sind Schaumbäder, Duschgele, Haarshampoos, Haarkonditioniermittel, Haarspülungen und dergleichen.

Es sei darauf hingewiesen, daß alle Bereichsangaben nicht grundsätzlich als diskrete Werte, sondern als ungefähre Angaben zu verstehen sind. Das bedeutet, daß sich die beschriebenen Effekte auch außerhalb der

angegebenen Grenzen noch wahrnehmen lassen, jedoch nicht mehr in jeder Hinsicht das hohe Niveau des Rahmens der Erfindung erreichen.

#### Beispiele

Die anwendungstechnischen Eigenschaften von Alkyloligoglucosidhaltigen Rezepturen mit und ohne Zusatz von Lecithin wurde im sogenannten "Halbseitentest" untersucht. Hierbei werden die Eigenschaften eines Haarsampoos bei Vor- und Hauptwäsche sowie anschließend im nassen und getrockneten Haar von einem Panel bestehend aus 10 Personen mit Noten von 1 (ausgezeichnet) bis 4 (schlecht) beurteilt. Die Rezepturen sind in Tabelle 1 wiedergegeben; R1 und R2 sind erfindungsgemäß, R3 dient dem Vergleich. Alle Prozentangaben verstehen sich als Gew.-% (Wasser ad 100%).

Tabelle 1

#### Eingesetzte Rezepturen

Komponenten	<u>R1</u>	<u>R2</u>	<u>R3</u>
	%	%	%
Texapon(R) NSO	32,0	32,0	32,0
Plantaren(R) 1200	5,7	5,9	6,0
Sojalecithin	0,3	0,1	-

Es wurden Haarshampoos mit einem Gehalt an C<sub>12/14</sub>-Kokosfettalkohol-2EO-sulfat-Natriumsalz (Texapon® NSO) und C<sub>12/16</sub>-Alkyloligoglucosid (Plantaren® APG 1200) — beides Verkaufsprodukte der Henkel KGaA, Düsseldorf — eingesetzt. Die Ergebnisse der anwendungstechnischen Versuche sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Wahrnehmbare Unterschiede bestehen ab einer Differenz von  $\pm 0,2$ .

Tabelle 2

Ergebnisse des Halbseitentests

Phase	Parameter	R1	R2	R3
Vorwäsche	Anschäumen	2,6	2,0	2,6
	Schaumvolumen	3,8	3,6	3,8
	Schaumstabilität	2,6	2,0	2,6
	Feinblasigkeit	2,7	2,0	2,6
	Cremigkeit/Hautgefühl	2,9	2,9	3,1
Hauptwäsche	Anschäumen	2,2	2,0	2,0
	Schaumvolumen	3,3	2,7	3,3
	Schaumstabilität	2,0	2,0	2,0
	Feinblasigkeit	2,0	2,0	2,0
	Cremigkeit/Hautgefühl	3,0	3,0	3,0
Beurteilung im nassen Haar	Ausspülbarkeit	2,5	2,7	2,7
	Kämmbarkeit	3,2	2,92	3,2
	Griff	3,7	3,5	3,7
Beurteilung im trockenen Haar	Kämmbarkeit	2,0	2,0	2,0
	Frisierbarkeit	3,6	3,5	3,6
	Antistatik/Aufladung	3,6	3,5	3,6
	Griff	2,7	2,3	3,0
	Glanz	3,1	3,0	3,7

## Patentansprüche

1. Haar- und Körperpflegemittel, enthaltend

a1) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und/oder

a2) Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide und

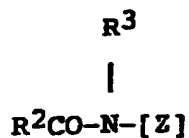
b) Lecithine.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (I) enthalten,



in der R<sup>1</sup> für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

3. Mittel nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide der Formel (II) enthalten,



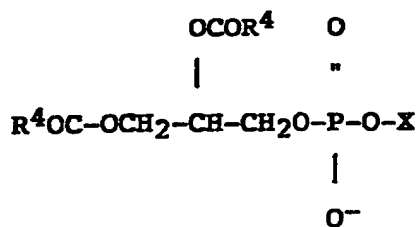
(II)

5

in der  $\text{R}^2\text{CO}$  für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^3$  für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und  $[\text{Z}]$  für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.

10

4. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie Lecithine der Formel (IV) enthalten,



(IV)

15

20

in der  $\text{R}^4\text{CO}$  und  $\text{R}^5\text{CO}$  unabhängig voneinander für aliphatische Acylreste mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1 bis 4 Doppelbindungen und  $\text{X}$  für Wasserstoff, einen  $\text{R}^4\text{CO}$ -Rest oder einen  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ -Rest stehen.

25

5. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Komponenten a) und b) im Gewichtsverhältnis 90 : 10 bis 99 : 1 enthalten.

30

35

40

45

50

55

60

65